

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-072477**

(43)Date of publication of application : **12.03.2002**

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G08K 5/00  
G08K 5/17  
G08L101/10  
G03F 7/004  
G03F 7/075  
G03F 7/26  
H01L 21/027

(21)Application number : **2000-177487**

(71)Applicant : **JSR CORP**

(22)Date of filing : **13.06.2000**

(72)Inventor : **KOBAYASHI HIDEKAZU  
NUMATA ATSUSHI  
YAMACHIKA MIKIO  
YAMAMOTO MASASHI**

(30)Priority

Priority number : **2000176171** Priority date : **12.06.2000** Priority country : **JP**

### (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive composition being effectively responsive to various types of radiations, having excellent sensitivity and resolution, and also having excellent long-term shelf stability and useful as a positive type chemical amplification type multilayer resist.

SOLUTION: The positive type radiation sensitive resin composition for the upper layer resist of a multilayer resist contains (A) a low molecular compound obtained by preparing a compound having at least one amino group with one or two hydrogen atoms combining with a nitrogen atom and substituting a t-butoxycarbonyl group for one or more of the hydrogen atoms of the amino group, (B) a radiation sensitive acid generating agent and (C) an alkali-insoluble or slightly alkali-soluble silicon-containing resin protected with an acid dissociable group and convertible to an alkali-soluble resin when the acid dissociable group is dissociated.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

PC-9121

8/15

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-72477

(P 2 0 0 2 - 7 2 4 7 7 A)

(43) 公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 2H025
C08K 5/00		C08K 5/00	2H096
5/17		5/17	4J002
C08L101/10		C08L101/10	
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全19頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-177487 (P 2000-177487)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成12年6月13日 (2000.6.13)	(72) 発明者	小林 英一 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-176171 (P 2000-176171)	(72) 発明者	沼田 淳 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成12年6月12日 (2000.6.12)	(74) 代理人	100084308 弁理士 岩見谷 周志
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 各種の放射線に有効に感応し、感度および解像度に優れ、かつ長期保存安定性に優れる、ポジ型の化学増幅型多層レジストとして有用な感放射線性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 窒素原子に結合した水素原子を1個または2個有するアミノ基を少なくとも一つ有する化合物の前記アミノ基が有する水素原子の1個以上がt-ブトキシカルボニル基で置換された低分子化合物、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに (C) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となるシリコン原子含有樹脂を含有することを特徴とする多層レジストの上層レジスト用ポジ型感放射線性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 窒素原子に結合した水素原子を1個または2個有するアミノ基を少なくとも一つ有する化合物の前記アミノ基が有する水素原子の1個以上が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で置換された低分子化合物、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となるシリコン原子含有樹脂を含有することを特徴とする多層レジストの上層レジスト用ポジ型感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種の放射線を用いる超微細加工に好適な多層レジストとして有用なポジ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細加工を再現性よく行なうことの可能な技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても $0.5\mu\text{m}$ 以下のパターンを精度よく形成することが必要であるが、従来の可視光線(波長 $800\sim 400\text{nm}$ )あるいは近紫外線(波長 $400\sim 300\text{nm}$ )を用いる方法では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高精度に形成することが極めて困難である。そこで、より短波長(波長 $300\text{nm}$ 以下)の放射線の利用が鋭意検討されている。

【0003】 このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル(波長 $254\text{nm}$ )、KrFエキシマレーザー(波長 $248\text{nm}$ )あるいはArFエキシマレーザー(波長 $193\text{nm}$ )等に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を挙げることができるが、これらのうち特にエキシマレーザーを使用するリソグラフィが、その高出力、高効率等の特性の理由から、特に注目されるに至った。そのために、リソグラフィに用いられるレジストに対しては、エキシマレーザーにより $0.25\mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高感度かつ高解像度で再現性よく形成できることが求められている。

【0004】 そして、エキシマレーザー等の遠紫外線に適したレジストとして、放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を生成する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させる「化学増幅型レジスト」が提案されている。

【0005】 このような化学増幅型レジストとしては、例えば、特開昭59-45439号公報に、 $\alpha$ -ブチル基あるいは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で保護された樹脂

と感放射線性酸発生剤との組合せが、また特開昭60-52845号公報には、シリル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、それぞれ開示されている。またその他にも、アセタール基を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト(特開平2-25850号公報)等、化学増幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。

【0006】 しかしながら、特に設計寸法が $0.25\mu\text{m}$ 以下となり、従来の単層型の化学増幅型レジストでは、膜厚が厚くなるとレジスト膜による放射線の吸収が大きくなり高解像性能を維持しにくく、また解像性能を高めるために薄膜化を行うとドライエッチング耐性が不足して基板加工用のマスクとして用いることができないというトレードオフによる限界が次第に顕在化してきた。この問題を解決する為に、近年とくにKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザーでのリソグラフィ技術に適した多層型レジストの開発が活発化している(Proc. SPIE, Vol 3333)。多層型レジストの上層レジスト膜材料には、通常、ドライエッチング耐性の高いシリコン原子を含有する感光性の膜が用いられる。当該シリコン原子を含有するレジスト膜は、エッチング耐性が高いために薄膜で用いることができ、従って、レジスト膜による放射線の吸収を小さく抑えることができ、高解像度で良好な形状のパターンが得られるという特徴を有する。しかしながらこれらのレジストは保存が長期にわたると感度の経時変化が大きく、デバイスを量産する場合に必要な在庫品の長期保存に適合しないという問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、各種の放射線に有効に感応し、感度および解像度に優れ、かつ長期保存安定性に優れる、ポジ型の化学増幅型多層レジストプロセスにおいて上層レジストとして有用な感放射線性組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、前記課題は、(A) 窒素原子に結合した水素原子を1個または2個有するアミノ基を少なくとも一つ有する化合物の前記アミノ基が有する水素原子の1個以上が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で置換された低分子化合物、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となるシリコン原子含有樹脂を含有することを特徴とする多層レジストの上層レジスト用ポジ型感放射線性樹脂組成物によって達成される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

— (A) 置換アミノ基含有化合物 —

本発明における(A)成分は、1個または2個の水素原

子が窒素原子に結合したアミノ基を少なくとも一つ有する化合物（以下、「アミノ化合物(a)」という。）の前記アミノ基が有する水素原子の1個以上が $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で置換された化合物（以下、「化合物(A)」という。）からなる。

【0010】アミノ化合物(a)は、換言すると、窒素に結合した水素原子（即ち、N-H結合）を有していればよく、その存在形態は制限されない。一つの窒素原子に1個の水素原子が結合していてもよいし、2個の水素原子が結合していてもよい。即ち、該アミノ化合物(a)が有するアミノ基とは、いわゆる第1級アミノ基および第2級アミノ基を意味する。このアミノ基は隣接する原子や基に制限はなく、例えばカルボニル基、チオカルボニル基に隣接して結合していてもよい。また、化合物(A)において、アミノ化合物(a)が上述のようなアミノ基を二つ以上有し、かつ $\alpha$ -ブトキシカルボニル基を二つ以上有する場合、各 $\alpha$ -ブトキシカルボニル基は同一または異なる窒素原子に結合することができる。

【0011】化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物においては、感放射線性酸発生剤から生成した酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することにより、樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性も改善されることが知られている。

【0012】本発明者らは、感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物における酸拡散制御剤について鋭意検討した結果、塩基性アミノ基を酸解離性の $\alpha$ -ブトキシカルボニル基で保護した低分子化合物を使用することにより、特に、多層レジストの上層用レジストとしての諸性能が著しく改善されることを見出し、本発明を成すに至った。

【0013】アミノ化合物(a)としては、例えば、下記式(1)

【0014】

【化1】



〔式(1)において、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は相互に独立に水素原子、または1価の有機基を示す。但し、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  は同時に水素原子ではない。〕で表される化合物（以下、「含窒素化合物(I)」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物（以下、「含窒素化合物(II)」という。）、窒素原子を3個以上有する化合物（以下、「含窒素化合物(III)」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙

げることができる。

【0015】含窒素化合物(I)としては、例えば、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、 $n$ -オクチルアミン、 $n$ -ノニルアミン、 $n$ -デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $n$ -ペンチルアミン、ジ- $n$ -ヘキシルアミン、ジ- $n$ -ヘプチルアミン、ジ- $n$ -オクチルアミン、ジ- $n$ -ノニルアミン、ジ- $n$ -デシルアミン、シクロヘキシル・メチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン類；アニリン、 $N$ -メチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、1-ナフチルアミン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類や、1-アダマンチルアミン、 $N$ -メチル-1-アダマンチルアミン等を挙げるることができる。

【0016】含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げるることができる。

【0017】含窒素化合物(III)としては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、ポリアリルアミン、ポリメタリルアミン、 $N$ -(2-アミノエチル)アクリルアミドの重合体等を挙げるることができる。

【0018】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、 $N$ -メチルホルムアミド、アセトアミド、 $N$ -メチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン等を挙げるることができる。

【0019】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ- $n$ -ブチルチオウレア等を挙げるることができる。

【0020】前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-メチル-4-フェニルイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾール、2-フ

エニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類のほか、インドール、ピロール、ピラゾール、アデニン、グアニン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン等を挙げることができる。

【0021】これらのアミノ化合物(a)のうち、含窒素化合物(I)、含窒素化合物(II)、含窒素複素環化合物が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、ジアルキルアミン類、1-アダマンチルアミン類がさらに好ましく、特に、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、1-アダマンチルアミン、N-メチル-1-アダマンチルアミン等が好ましく、含窒素化合物(II)の中では、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等がさらに好ましく、含窒素複素環化合物の中では、イミダゾール類がさらに好ましく、特に、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等が好ましい。

【0022】また、アミノ化合物(a)は、その共役酸のpKa(測定温度25℃。以下同様。)が0以上であることが好ましい。この場合、アミノ化合物(a)に替えて、例えばイミド化合物などのように共役酸のpKaが0未満である化合物を用いると、得られるレジストの解像度やパターン形状が損なわれる場合がある。

【0023】本発明における特に好ましい化合物(A)を具体的に示すと、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N'-N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、N,N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイ

ミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等を挙げることができる。

【0024】化合物(A)の分子量は、通常、100~3,000、好ましくは200~2,000、特に好ましくは250~1,000である。本発明において、化合物(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0025】-(B)感放射線性酸発生剤-

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。

【0026】酸発生剤(B)としては、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物等を挙げることができる。

【0027】以下に、これらの酸発生剤(B)の例を示す。

オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードオニウム塩、スルホオニウム塩(但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホオニウム塩、ジアゾオニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0028】オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウムピレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウムn-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードオニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードオニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードオニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードオニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードオニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードオニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードオニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードオニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードオニウムn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードオニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードオニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム1-ナフタレンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-t-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムp-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

【0029】スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、β-ケトスルホン、β-スルホニルスルホンや、これらのα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。

【0030】スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

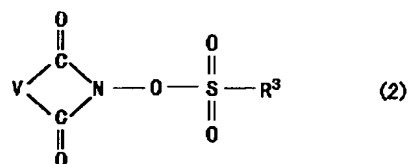
【0031】スルホン酸エステル化合物の具体例として

は、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ピロガロールトリス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート)、ピロガロールトリス(メタンスルホネート)、ニトロベンジルー9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、α-メチロールベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾインn-オクタンスルホネート、α-メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、α-メチロールベンゾインn-ドデカンスルホネート等を挙げることができる。

【0032】スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(2)

【0033】

【化2】



【0034】〔式(2)において、Vはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R<sup>3</sup>はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕で表される化合物を挙げることができる。

【0035】スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)

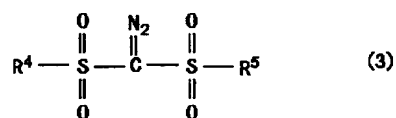
スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N

(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-{(5-メチル-5-カルボキシメタン)ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-イル}スルホニルオキシ}スクシンイミド等を挙げることができる。

【0036】ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(3)：

【0037】

【化3】



【0038】〔式(3)において、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕で表される化合物を挙げることができる。

【0039】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メタンスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキサンスルホニル-1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエタンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメ

タン、ビス(1, 4-ジオキサスピロ[4. 5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

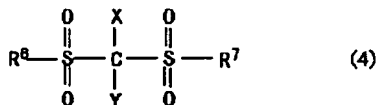
ジスルホニルメタン化合物:

ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記式

(4):

[0040]

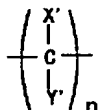
【化4】



〔式(4)において、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、XおよびYは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつXおよびYの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはXとYが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいはXとYが相互に連結して下記式

[0041]

【化5】



【0042】(但し、X' および Y' は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したX' と Y' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在するX' および Y' はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、nは2~10の整数である。) で表される基を形成している。) で表される化合物を挙げることができる。

【0043】酸発生剤(B)としては、オニウム塩化合物およびスルホニミド化合物が好ましく、特に、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニ

ウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロメチルベンゼンスルホネート、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドおよびN-{(5-メチル-5-カルボキシメタンピシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-イル)スルホニルオキシ}スクシンイミドの群から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0044】-(C)酸解離性基含有樹脂-

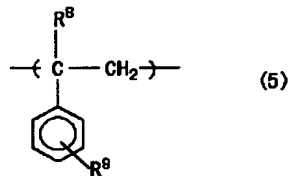
本発明において使用される(C)成分は、酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性のシリコン含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂(C)」という。)である。即ち、この酸解離性基含有樹脂(C)は、酸解離性基で保護されたフェノール性水酸基、カルボキシル基などの酸性官能基を1種以上含有するとともにシリコン原子も含有する樹脂である。以下、より詳しく説明する。

【0045】酸解離性基含有樹脂(C)は、第一に、例えば下記の式(5)~(8)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を含有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であるという特徴を有する。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂(C)を含有する感光放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂(C)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【化6】



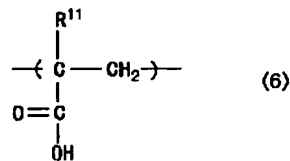
13



【式 (5) において  $\text{R}^8$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^9$  は水酸基、カルボキシ基、 $-\text{R}^{10}\text{COOH}$ 、 $-\text{OR}^{10}\text{COOH}$ 、 $-\text{OCOR}^{10}\text{COOH}$  または  $-\text{COR}^{10}\text{COOH}$  (ただし、 $\text{R}^{10}$  は  $-(\text{CH}_2)_g-$  を示し、 $g$  は 1~4 の整数である) を示す。]

【0046】

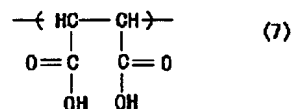
【化7】



【式 (6) において  $\text{R}^{11}$  は水素原子またはメチル基を示す。]

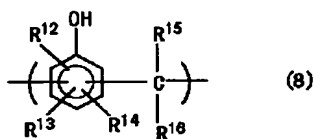
【0047】

【化8】



【0048】

【化9】



【式 (8) において  $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{16}$  は相互に独立に水素原子または炭素原子数 1~4 のアルキル基を示す。]

【0049】酸解離性基含有樹脂 (C) における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環状酸解離性基等を挙げることができる。

【0050】前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-プロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、4-プロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベン

14

ジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0051】また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0052】また、前記1-置換-n-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-n-プロピル基、1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げることができる。

【0053】また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

【0054】また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0055】また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

【0056】また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカル

ポニル基等を挙げることができる。

【0057】また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0058】さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0059】これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

【0060】酸解離性基含有樹脂 (C) 中の酸解離性基の割合 (酸解離性基含有樹脂 (C) 中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合) は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは5~100%、さらに好ましくは10~100%である。

【0061】第二に、酸解離性基含有樹脂 (C) は、必ずシリコン原子を含むという特徴を有する。シリコン原子は、シリコン原子を含む単量体を用いて当該樹脂中に導入される。酸解離性基含有樹脂 (C) 中のシリコン原子の割合 (酸解離性樹脂の重量に対するシリコン原子の重量の割合) は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは0.1~30重量%、さらに好ましくは0.5~25重量%、特に好ましくは1~20重量%である。

【0062】製造：酸解離性基含有樹脂 (C) の製造方

法としては、例えば、(1) 予め製造したシリコン原子含有アルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入する方法、(2) 酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、必要に応じて酸解離性基を有しない1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、(共) 重合する方法、(3) 酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分を、必要に応じて酸解離性基を有しない1種以上の他の重縮合成分と共に、(共) 重縮合する方法等によって製造することができる。方法(2)の場合、酸解離性基を有する重合性不飽和単量体および酸解離性基を有しない重合性不飽和単量体の少なくとも一方として、あるいはこれらに加えて、シリコン原子を含む単量体を使用することにより得られる酸解離性基含有樹脂 (C) 中にシリコン原子を導入することができる。方法(3)の場合も、酸解離性基を有する重縮合成分および酸解離性基を有しない重縮合成分の少なくとも一方として、あるいはこれらに加えてシリコン原子を含む成分を使用することにより得られる酸解離性基含有樹脂 (C) 中にシリコン原子を導入することができる。以下、使用することができる単量体成分について説明する。

【0063】前記酸解離性基を有するシリコン非含有重合性不飽和単量体としては、例えば、前述した式(5)~(8)で表される繰返し単位に対応する単量体中のフェノール性水酸基あるいはカルボキシ基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができる。

【0064】前記の酸解離性基を有しないシリコン非含有重合性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等を挙げることができる。

【0065】前記酸解離性基を有する重縮合成分としては、例えば、前記式(8)で表される繰返し単位に対応する重縮合成分中のフェノール性水酸基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができる。

【0066】酸解離性基を含有する重合性シリコン原子含有単量体としては、酸解離性基を有する、置換シリル基含有スチレン化合物、置換シリル(メタ)アクリレート化合物、置換シリルアルキル(メタ)アクリレート化合物等が代表的である。その他、酸解離性基と共にビニル基、アリル基等の重合性不飽和基を有する、シラン化合物、シロキサン化合物も使用することができる。

【0067】置換シリル基含有スチレン化合物としては、例えば4-トリメチルシリルオキシスチレン、3-トリメチルシリルオキシスチレン、2-トリメチルシリ

10

20

30

40

50

ルオキシスチレン、4-エチルジメチルシリルオキシスチレン、3-エチルジメチルシリルオキシスチレン、2-エチルジメチルシリルオキシスチレン、4-メチルジエチルシリルオキシスチレン、3-メチルジエチルシリルオキシスチレン、2-メチルジエチルシリルオキシスチレン、4-トリエチルシリルオキシスチレン、3-トリエチルシリルオキシスチレン、2-トリエチルシリルオキシスチレン、4-*i*-プロピルジメチルシリルオキシスチレン、3-*i*-プロピルジメチルシリルオキシスチレン、2-*i*-プロピルジメチルシリルオキシスチレン、4-メチルジ-*i*-プロピルシリルオキシスチレン、3-メチルジ-*i*-プロピルシリルオキシスチレン、2-メチルジ-*i*-プロピルシリルオキシスチレン、4-トリ-*i*-プロピルシリルオキシスチレン、4-*t*-ブチルジメチルシリルオキシスチレン、3-*t*-ブチルジメチルシリルオキシスチレン、2-*t*-ブチルジメチルシリルオキシスチレン、4-メチルジ-*t*-ブチルシリルオキシスチレン、3-メチルジ-*t*-ブチルシリルオキシスチレン、2-メチルジ-*t*-ブチルシリルオキシスチレン、4-トリ-*t*-ブチルシリルオキシスチレン、3-トリ-*t*-ブチルシリルオキシスチレン、2-トリ-*t*-ブチルシリルオキシスチレン、4-フェニルジメチルシリルオキシスチレン、3-フェニルジメチルシリルオキシスチレン、2-フェニルジメチルシリルオキシスチレン、4-メチルジフェニルシリルオキシスチレン、3-メチルジフェニルシリルオキシスチレン、2-メチルジフェニルシリルオキシスチレン、4-トリフェニルシリルオキシスチレン、3-トリフェニルシリルオキシスチレン、2-トリフェニルシリルオキシスチレン、4-トリス(トリメチルシリル)シリルオキシスチレン、4-トリス(トリメトキシシリル)シリルオキシスチレン、4-モノ(トリメチルシリル)ジメチルシリルオキシスチレン、4-モノ(トリメトキシシリル)ジメチルシリルオキシスチレン等をあげることができる。

【0068】置換シリル(メタ)アクリレート化合物としては、例えばトリメチルシリル(メタ)アクリレート、エチルジメチルシリル(メタ)アクリレート、メチルジエチルシリル(メタ)アクリレート、トリエチルシリル(メタ)アクリレート、*i*-プロピルジメチルシリル(メタ)アクリレート、メチルジ-*i*-プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*i*-プロピルシリル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルジメチルシリル(メタ)アクリレート、メチルジ-*t*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*t*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、フェニルジメチルシリル(メタ)アクリレート、メチルジフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルジメチルシリル(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルジメチルシリル(メタ)アクリレート、トリメチル

シリルジメチルシリル(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルジメチルシリル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシリル)シリル(メタ)アクリレート、トリス(トリメトキシシリル)シリル(メタ)アクリレート、トリス(トリフェニルシリル)シリル(メタ)アクリレート等をあげることができる。

【0069】置換シリルアルキル(メタ)アクリレート化合物としては、例えばβ-トリメチルシリルエチル(メタ)アクリレート、β-(エチルジメチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(メチルジエチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(トリエチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(*i*-プロピルジメチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(メチルジ-*i*-プロピルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(トリ-*i*-プロピルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(*t*-ブチルジメチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(メチルジ-*t*-ブチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(トリ-*t*-ブチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(フェニルジメチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(メチルジフェニルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(トリフェニルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-トリス(トリメチルシリル)シリルエチル(メタ)アクリレート、β-トリス(トリメトキシシリル)シリルエチル(メタ)アクリレート、β-(トリメチルシリルジメチルシリル)エチル(メタ)アクリレート、β-(トリメトキシシリルジメチルシリル)エチル(メタ)アクリレート等をあげることができる。

【0070】酸解離性基を含有しない重合性シリコン原子含有単量体としては、酸解離性基を含有しないシリコン原子含有する、アリル化合物、ビニル化合物、(メタ)アクリロイル基含有化合物、スチレン化合物等をあげることができる。

【0071】具体的には、酸解離性基を含有しないシリコン原子含有アリル化合物としては、例えばアリルジメチルシラン、2-アリルオキシエチルチオメチルトリメチルシラン、アリルトリエチルプロピルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリフェニルシラン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジフェニルシラン、ジアリルメチルフェニルシラン、1, 3-ジアリルテトラメチルジシロキサン、(3, 3-ジメチルアリル)トリメチルシラン、(1-ヒドロキシアリル)トリメチルシラン、テトラアリルシラン、3-(*N*-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルアミノトリメチルシラン、アリルジメトキシシラン、アリルジメチル(ジイソプロピルアミノ)シラン、*O*-アリロキシ(ポリエチレンオキシ)トリメチルシラン、アリロキシトリメチルシラン、1-アリル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメト

キシシラン、アリルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、1, 3-ジアリルトetraキス（トリメチルシロキシ）ジシロキサン、アリルトリメチルシラン等をあげることができる。

【0072】酸解離性基を含有しないシリコン原子含有ビニル化合物としては、例えばビニルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、3-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、4-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、ジメチルペリジノメチルビニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 5-ジビニル-3, 3-ジフェニル-1, 1, 5, 5-テトラメチルトリシロキサン、1, 5-ジビニルヘキサメチルトリシロキサン、ジビニルテトラメチルジシラン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 4-ジビニルテトラメチルジシリルエタン、ジビニルテトラフェニルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、メトキシジメチルビニルシラン、(2, 4-ペンタジエニル)トリメチルシラン、テトラキス（ビニルジメチルシロキシ）シラン、1, 1, 3, 3-テトラビニルジメチルジシロキサン、テトラビニルシラン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス（1-メチルビニロキシ）ビニルシラン、1, 3, 5-トリビニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン、トリビニルシラン、ビニル-*t*-ブチルジメチルシラン、ビニルジエチルメチルシラン、ビニルメチルビス（トリメチルシロキシ）シラン、ビニルメチルシラシクロペンタン、ビニルペンタメチルジシロキサン、ビニルフェニルジメチルシラン、ビニルフェニルメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリフェニルシラン、ビニルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、ビス（ジメチルアミノ）ビニルエチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ビニルメチルシラン、ジエトキシジビニルシラン、1, 3-ジビニルテトラエトキシジシロキサン、(1-メトキシビニル)トリメチルシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルエチルジメチルシラン、ビニルメチルアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニロキシトリメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリ-*t*-ブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン等をあげることができる。

【0073】酸解離性基を含有しないシリコン原子含有（メタ）アクリロイル基含有化合物としては、例えば（3-アクリロキシプロピル）ジメチルトリメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）メチルビス（トリ

メチルシロキシ）シラン、（3-アクリロキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）トリス（トリメチルシロキシ）シラン、アクリロキシトリメチルシラン、ビス（2-アリロキシメチル）-1-トリメチルシロキシブタン、ビス（メタクリロキシ）ジフェニルシラン、1, 3-ビス（3-メタクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス（メタクリロキシ）-2-トリメチルシロキシプロパン、エチル3-（トリメチルシリル）プロピノエート、メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、メタクリルアミドトリメチルシラン、メタクリロキシエトキシトリメチルシラン、（メタクリロキシメチル）ビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、（メタクリロキシメチル）ジメチルエトキシシラン、（メタクリロキシメチル）フェニルジメチルシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメチルシラン、メタクリロキシメチルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルペンタメチルジシロキサン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、メタクリロキシプロピルトリス（ビニルジメチルシロキシ）シラン、メタクリロキシトリメチルシラン、メチル-3-（トリメチルシロキシ）クロトネート、メチル（1-トリメチルシリル）アクリレート、テトラキス（2-メタクリロキシエトキシ）シラン、トリメチルシリルプロピオレート等をあげることができる。

【0074】酸解離性基を含有しないシリコン原子含有スチレン化合物としては、例えば *p*-（*t*-ブチルジメチルシロキシ）スチレン、スチリルエチルトリメトキシシラン、(*m*, *p*-ジビニルベンジロキシ)トリメチルシラン等を挙げることができる。

【0075】その他、シラシクロペンテン、3-（トリメチルシリル）シクロペンテン、1, 1-ジエトキシ-1-シラシクロペンタ-3-エン、テトラアリロキシシラン、1-メトキシ-1-（トリメチルシロキシ）-2-メチル-1-プロペン、（2-メチル-プロペニル）トリメチルシラン、2-メチル-1-トリメチルシロキシ-1-プロペン、1-（トリメチルシロキシ）-1, 3-ブタジエン、2-（トリメチルシロキシ）-1, 3-ブタジエン、ビス（トリメチルシリル）イタコネート等のアルケン化合物；1-トリメチルシリルプロパルギルアルコール、ビス（トリメチルシリル）アセチレン、エチニルトリエチルシラン、エチニルトリメチル

シラン、1-ヘプチルトリメチルシラン、1-トリメチルシリルブター-1-イン-3-オール、1-トリメチルシリル-1-ヘキシン、トリメチルシリルプロピン、ビス(トリメチルシリル)アセチレンジカルボキシレート、1,3-ジエチル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ジメチルエトキシエチルシラン、ジメチルイソペンチロキシビニルシラン、プロパルギロキシトリメチルシラン等のアルキン化合物なども酸解離性基を有しないシリコン原子含有単量体として使用することができる。

【0076】酸解離性基含有樹脂(C)を製造する際の酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の(共)重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができ、また酸解離性基を有する重縮合成分の(共)縮合は、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

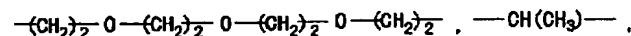
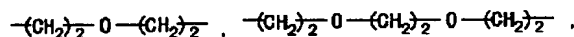
【0077】酸解離性基含有樹脂(C)には、場合により、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体を用いて、分岐構造を導入することもできる。このような多官能性単量体としては、例えば、特開平8-316888に記載されているような多官能性(メタ)アクリレート類や、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン等の多官能性芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。

【0078】前記多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0079】多官能性単量体として、例えば、1,1-ジメチルエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートを用いる場合、下記式(9)で表される酸解離性の分岐構造が酸解離性基含有樹脂(C)に導入される。

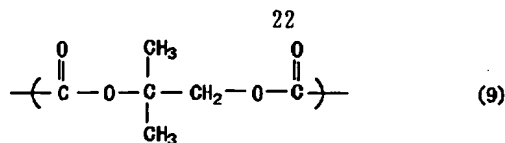
【0080】

【化10】



等をあげることができる。酸解離性基含有樹脂(C)中における多官能性単量体および/またはアセタール性架橋基による分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される酸解離性基含有樹脂(C)の種類により一概には規定できないが、全繰返し単位に対して、10モル%以下であることが好ましい。

【0086】酸解離性基含有樹脂(C)のゲルパーミエ

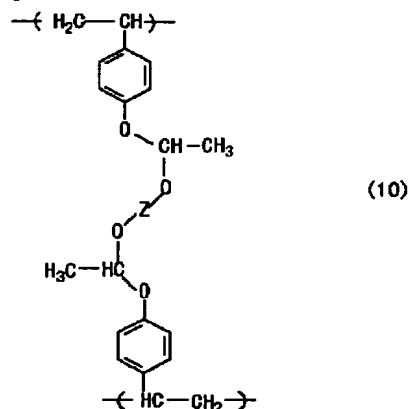


【0081】また、酸解離性基含有樹脂(C)がフェノール性水酸基を有する場合、該フェノール性水酸基と1種以上のジビニルエーテル化合物とを反応させることにより、アセタール性架橋基による分岐構造を酸解離性基含有樹脂(C)に導入することができる。このような分岐構造を与えるジビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0082】前記アセタール性架橋基による分岐構造の例としては、下記式(10)で表される酸解離性の分岐構造を挙げることができる。

【0083】

【化11】



【0084】(式(10)において、Zは2価の有機基を示す。]

上記のZで表される2価の有機基の例としては、

【0085】

【化12】

ーシヨクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「Mw」という。)は、次のとおりである。分岐構造をもたない酸解離性基含有樹脂

(C)の場合、Mwは、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。また、分岐構造を有する酸解離性基含有樹脂(C)の場合、Mwは、好ましくは5,000~50

0, 000、さらに好ましくは8, 000~300, 000である。本発明において、酸解離性基含有樹脂(C)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0087】—組成物の調製—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。

【0088】まず、本発明において、化合物(A)の配合量は、酸解離性基含有樹脂(C)100重量部当たり、好ましくは0.001~15重量部、さらに好ましくは0.005~10重量部、特に好ましくは0.01~3重量部である。この場合、化合物(A)の配合量が0.001重量部未満では、解像度の低下やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向があり、一方15重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

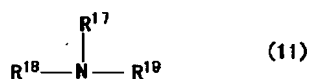
【0089】また、酸発生剤(B)の配合量は、酸解離性基含有樹脂(C)100重量部当たり、好ましくは0.01~70重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部、特に好ましくは0.5~20重量部である。この場合、酸発生剤(B)の配合量が0.01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0090】本発明における各成分の配合割合をより具体的に示すと、好ましくは、化合物(A)0.001~15重量部、酸発生剤(B)0.01~70重量部および酸解離性基含有樹脂(C)100重量部であり、さらに好ましくは化合物(A)0.005~10重量部、酸発生剤(B)0.1~50重量部および酸解離性基含有樹脂(C)100重量部であり、よりさらに好ましくは化合物(A)0.01~3重量部、酸発生剤(B)0.5~20重量部および酸解離性基含有樹脂(C)100重量部である。

【0091】添加剤：本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、化合物(A)以外の酸拡散制御剤(以下、「他の酸拡散制御剤」という。)、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。他の酸拡散制御剤としては、例えば、下記式(1)

【0092】

【化13】



【0093】〔式(11)において、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ および $R^{19}$ は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル

基はそれぞれ置換されていてもよい。〕で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I')」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(II')」という。)、窒素原子を3個以上有する化合物(以下、「含窒素化合物(III')」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0094】含窒素化合物(I')としては、前記アミノ化合物(a)として例示した含窒素化合物(I)のほかに、例えば、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリアルキルアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

【0095】含窒素化合物(II')としては、前記アミノ化合物(a)として例示した含窒素化合物(II)のほかに、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン等を挙げることができる。

【0096】含窒素化合物(III')としては、前記アミノ化合物(a)として例示した含窒素化合物(III)のほかに、例えば、ポリエチレンジイミン、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0097】前記アミド基含有化合物としては、前記アミノ化合物(a)として例示したアミド基含有化合物のほかに、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0098】前記ウレア化合物としては、前記アミノ化合物(a)として例示したウレア化合物のほかに、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア等を挙げることができる。

【0099】前記含窒素複素環化合物としては、前記アミノ化合物(a)として例示した含窒素複素環化合物のほかに、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類や、ピラジン、ピリダジン、キノザリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]

2]オクタン等を挙げることができる。

【0100】これらの他の酸拡散制御剤のうち、含窒素化合物(I')、含窒素化合物(II')、含窒素複素環化合物等が好ましい。

【0101】前記他の酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0102】他の酸拡散制御剤の配合量は、化合物

(A)と他の酸拡散制御剤との合計に対して、通常、90重量%以下、好ましくは70重量%以下、特に好ましくは50重量%以下である。この場合、他の酸拡散制御剤の配合量が90重量%を超えると、本発明における所

期の効果が損なわれるおそれがある。

【0103】また、前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

【0104】ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業製)、エフトップ(トーケムプロダクツ製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フロラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。

【0105】前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部

以下である。

【0106】また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(B)に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

【0107】好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。前記増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0108】また、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0109】さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的

には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0110】溶剤：本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば2~50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

【0111】前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトンエステル類、ケトン類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシプロピオン酸エステル類、酪酸エステル類、ビルビン酸エステル類、(非)環式ケトン類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 $\gamma$ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0112】このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸n-ブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソプロペニル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ヒドロキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸イソプロペニル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、乳酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシブロピオン酸メチル、3-メトキシブロピオン酸エチル、3-エトキシブロピオン酸メチル、3-エトキシブロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルブチレ

ート、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

【0113】これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類、(非)環式ケトン類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2

【0114】さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0115】-多層型レジストパターンの形成-  
本発明のボジ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、予めノボラック樹脂やポリヒドロキシルチレン誘導体、アクリル系樹脂などの下層レジスト用の樹脂溶液を回転塗布、流延塗布、またはロール塗布の後加熱処理により、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の表面に下層有機膜を形成する。この上に前述のようにして調製されたシリコン原子を含有する本発明の樹脂組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって塗布して、レジスト上層被膜を形成し、さらに加熱処理(以下、「PB」という。)を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線が好ましいが、酸発生剤(B)の種類に応じて、F2エキシマレーザー(波長157nm)やシンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0116】露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。

【0117】その後、アルカリ現像液で現像することに

より、所定のレジストパターンを形成させる。

【0118】前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。さらにデバイス製造においては、通常、当該上層レジストパターンをマスクとしてドライエッチングまたはウェットエッチングなどの手法により下層有機膜の加工を行う。

【0119】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、本発明に記載の上層レジストの評価は、下記の要領で実施した。

#### 感度

設計寸法0.20μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量で評価した。

#### 解像度

設計寸法0.20μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)について、最適露光量で露光したときに解像される最小寸法(μm)を、解像度(1L1S)とした。

#### 保存安定性

調製後23℃で6ヵ月保管した組成物溶液を用いたときのレジストの評価結果を、調製直後の組成物溶液を用いたときのレジストの評価結果と比較して、解像度およびパターン形状に変化が認められず、かつ設計寸法0.20μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の最適露光量の変化率が±2%未満の場合を“○”、解像度およびパターン形状に変化が認められず、かつ設計寸法0.20μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の最適露光量の変化率が±(2~5%)の場合を“△”、解像度あるいはパターン形状のいずれか一つ以上が変化しているか、前記設計寸法0.20μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の最適露光量の変化率が±5%を超える場合を“×”として評価した。

【0120】各実施例および比較例で用いた各成分は、



下記の通りである。

〔I〕上層用ポジ型感光放射線性樹脂組成物

酸拡散制御剤

化合物(A)

A1: N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン

A2: N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン

A3: N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

A4: N-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアニソジフェニルメタン

A5: N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンゾイミダゾール

他の化合物

$\alpha$ -1: メチルジシクロヘキシルアミン

〔0121〕酸発生剤(B)

B-1: N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド

B-2: N-{(5-メチル-5-カルボキシメタンピシクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル)スルホニルオキシ}スクシンイミド

B-3: N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド

B-4: ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム

〔II〕下層用樹脂組成物

U-1: プリューワーサイエンス社製DUV30

U-2: ジェイエスアール製、ノボラックレジストIX410H

U-3: ポリヒドロキシシスチレン誘導体樹脂溶液(組成: 以下の通り)

・4-ヒドロキシシスチレン/9-ビニルアントラセン共重合体(共重合モル比=85/15、Mw=8,000) 20重量部

・ジメトキシメチルウレア(商品名MX290、三和ケミカル製)

3重量部

・ジフェニルメチルスルホニウムトリフレート 1重量部

・乳酸エチル 76重量部

〔0124〕-実施例1~11および比較例1-

上層用樹脂組成物の調製は、表1(但し、部は重量部を意味する。)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過することにより行った。下層用樹脂組成物を表2に示す条件でシリコンウエハー上に回転塗布、焼成して被膜形成した後に、予め調製しておいた上層用樹脂組成物溶液を当該下層被膜上に回転塗布したのち、表2に示す条件でPEBを行って、膜厚0.2 $\mu$ mのレジスト被膜を形成した。次いで、実施例1~9および比較例1では、(株)ニコン製KrFエキシマレーザー照射装置(商品名NSR-2205 EX12B、開口数0.55)を用い

10-カンファースルホネート

B-5: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-6: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート

B-7: ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン

〔0122〕酸解離性基含有樹脂(C)

10 C-1: *t*-ブトキシシスチレン/トリス(トリメトキシシリル)シリルアクリレート/4-ヒドロキシシスチレン共重合体(共重合モル比=15:15:70、Mw=15,000)

C-2: *t*-ブトキシシスチレン/ $\beta$ -トリス(トリメチルシリル)シリルエチルメタクリレート/4-ヒドロキシシスチレン共重合体(共重合モル比=15:20:65、Mw=9,000)

C-3: 無水マレイン酸/*t*-ブチルアクリレート/アリルトリメチルシラン共重合体(共重合モル比50:25:25、Mw=20,000)

20 溶剤

S-1: 乳酸エチル

S-2: 3-エトキシプロピオン酸エチル

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-4: 2-ヘプタノン

〔0123〕

て、実施例10では、(株)ニコン製ArFエキシマレーザー照射装置(プロトタイプ、開口数0.55)をマスクパターンを介し露光量を変えて露光、また実施例11では簡易型電子線直描装置(加速電圧50KeV)を用いて露光し、表2に示す条件でPEBを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で60秒間、パドル法により現像したのち、純水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。評価結果を、表3に示す。

〔0125〕

〔表1〕

	酸拡散制御剤 部		酸形成剤(C) 部		酸解離性基含有樹脂 部		溶剤(E) 部	
実施例 1	A-3	0.20	B-1	6	C-1	100	S-1	400
			B-2	3			S-2	200
実施例 2	A-1	0.25	B-1	6	C-1	100	S-3	600
			B-3	3				
実施例 3	A-2	0.15	B-1	8	C-1	100	S-4	550
実施例 4	A-3	0.15	B-1	4	C-1	70	S-1	400
	A-5	0.10	B-4	2	C-2	30	S-3	200
実施例 5	A-2	0.20	B-5	3	C-2	100	S-1	600
	$\alpha$ -1	0.05						
実施例 6	A-2	0.15	B-2	3	C-1	100	S-1	450
			B-6	3			S-3	150
実施例 7	A-1	0.25	B-1	6	C-2	100	S-1	200
			B-7	1			S-3	400
実施例 8	A-3	0.20	B-1	6	C-3	100	S-3	600
			B-4	2				
実施例 9	A-4	0.20	B-1	7	C-2	100	S-1	500
			B-2	2			S-3	100
実施例 10	A-3	0.15	B-5	3	C-3	100	S-1	400
							S-2	200
実施例 11	A-3	0.10	B-4	5	C-1	100	S-1	300
							S-2	300
比較例 1	$\alpha$ -1	0.20	B-1	6	C-1	100	S-1	400
			B-3	3			S-2	200

【 0 1 2 6 】

【表 2】

	下層 用樹脂組 成物	下層膜 焼成 温度 (℃)	下層膜 焼成 時間 (SEC)	下層膜 膜厚 (μm)	PB 温度 (℃)	PB 時間 (SEC)	露光光源	PEB 温度 (℃)	PEB 時間 (SEC)
実施 例 1	U-1	175	60	0.055	130	60	KRF エキシマ レーザー	130	60
実施 例 2	U-2	230	60	0.6	130	60	KRF エキシマ レーザー	130	60
実施 例 3	U-2	230	60	0.6	100	60	KRF エキシマ レーザー	110	90
実施 例 4	U-2	230	60	0.6	130	60	KRF エキシマ レーザー	130	60
実施 例 5	U-2	230	60	0.6	140	60	KRF エキシマ レーザー	140	60
実施 例 6	U-3	230	90	0.8	90	60	KRF エキシマ レーザー	110	60
実施 例 7	U-1	175	60	0.055	130	60	KRF エキシマ レーザー	120	60
実施 例 8	U-2	230	60	0.6	130	60	KRF エキシマ レーザー	130	60
実施 例 9	U-2	230	60	0.6	130	60	KRF エキシマ レーザー	130	60
実施 例 10	U-3	230	90	0.8	130	60	ARF エキシマ レーザー	130	60
実施 例 11	U-2	230	60	0.6	130	60	電子線	140	60
比較 例 1	U-1	175	60	0.055	130	60	KRF エキシマ レーザー	130	60

【0127】

【表 3】

	感度	解像度 (μm)	保存安定性
実施例 1	30mJ/cm <sup>2</sup>	0.17	○
実施例 2	25mJ/cm <sup>2</sup>	0.16	○
実施例 3	23mJ/cm <sup>2</sup>	0.16	○
実施例 4	28mJ/cm <sup>2</sup>	0.17	○
実施例 5	33mJ/cm <sup>2</sup>	0.16	○
実施例 6	21mJ/cm <sup>2</sup>	0.17	○
実施例 7	33mJ/cm <sup>2</sup>	0.16	○
実施例 8	26mJ/cm <sup>2</sup>	0.16	○
実施例 9	22mJ/cm <sup>2</sup>	0.17	○
実施例 10	29mJ/cm <sup>2</sup>	0.15	○
実施例 11	5μC/cm <sup>2</sup>	0.15	○
比較例 1	31mJ/cm <sup>2</sup>	0.17	×
			最適露光量が変化

【0128】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、多層型レジストの上層用ポジ型レジストとして有用であり、感度および解像度に優れており、微細パターンを高精度にかつ安定して形成することができ、かつ、感度の経時変化等がなく保存安定性に優れている。しかも、この感放射線性樹脂組成物は、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種の放射線に対して有効に感応することができ、したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用のレジストとして極めて有用である。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 3 F 7/075	5 1 1
7/26	5 1 1	7/26	5 1 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
(72) 発明者 山近 幹雄		F ターム (参考) 2H025	AA00 AA01 AA02 AB16 AC01
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ			AC04 AC05 AC06 AC08 AD03
エスアール株式会社内			BE00 BE10 BG00 CC20 DA11
(72) 発明者 山本 将史			FA03 FA12 FA17
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ		2H096	AA25 BA11 BA20 EA02 EA04
エスアール株式会社内			EA05 EA06 EA07 EA08 FA01
			GA08 JA03 KA06
		4J002	BC101 BG071 BQ001 DD007
			EN026 EN036 EN046 EN066
			EN076 EN086 EN137 EP016
			EQ017 ET016 EU026 EU036
			EU116 EU126 EU136 EU236
			EV237 EV247 EV257 EV267
			EV297 EW177